

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-320930  
(43)Date of publication of application : 12.12.1997

---

(51)Int.CI. H01L 21/027  
G03F 7/38

---

(21)Application number : 08-132013 (71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP  
RYODEN SEMICONDUCTOR SYST  
ENG KK  
(22)Date of filing : 27.05.1996 (72)Inventor : YAMADA YOSHIAKI  
NAKAMURA MUTSUMI

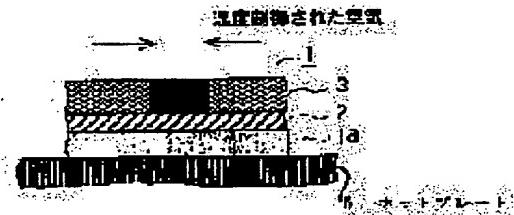
---

## (54) PATTERN FORMING METHOD AND PATTERN FORMING DEVICE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a pattern having high resolution and an excellent form, by heat-treating a semiconductor wafer wherein a chemical amplification type positive resist film is formed and exposure is performed, in an atmosphere to which gas containing water content equivalent to air at a specific temperature and humidity is supplied.

**SOLUTION:** Chemical amplification type resist is made to drip on a film to be worked of a semiconductor wafer 1, and it is rotated at a number of revolution suitable for obtaining a desired film thickness. Thereby a resist coating film is formed. In order to vaporize and dry organic thinner in the resist coating film, the semiconductor wafer 1 is put on a hot plate and heat-treated. Thereby a resist film 3 having a desired thickness is formed. By a demagnification projection aligner using an excimer laser, a resist film 3 is exposed to light via a mask, and then PEB treatment is performed on a hot plate 5. The PEB treatment is performed in an atmosphere wherein air at a temperature of 23° C and a humidity of 45–55% is sent to the resist film 3 surface at a given flow rate.



---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.12.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 21.12.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-320930

(43)公開日 平成9年(1997)12月12日

(51)Int.Cl. <sup>e</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 L 21/027			H 01 L 21/30	5 6 6
G 03 F 7/38	5 1 1		G 03 F 7/38	5 1 1
			H 01 L 21/30	5 6 7

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全8頁)

(21)出願番号 特願平8-132013

(22)出願日 平成8年(1996)5月27日

(71)出願人 000006013  
三菱電機株式会社  
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号  
(71)出願人 591036505  
菱電セミコンダクタシステムエンジニアリング株式会社  
兵庫県伊丹市瑞原4丁目1番地  
(72)発明者 山田 善章  
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内  
(74)代理人 弁理士 宮田 金雄 (外3名)

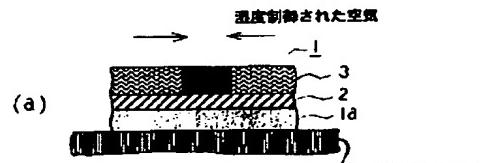
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 パターン形成方法およびパターン形成装置

(57)【要約】

【課題】 化学增幅型ポジレジストを用いたパターン形成において、露光後の熱処理時の環境が適切にして、パターンの解像度および形状を向上させる。

【解決手段】 露光後の熱処理時に、温度23°C、湿度45~55%の空気を送りながら、半導体ウェハ1をホットプレートで加熱する。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学増幅型ポジレジスト膜が形成された半導体ウエハに対して選択的に露光を行う第1の工程と、上記露光された半導体ウエハを熱処理する第2の工程と、上記熱処理された半導体ウエハを現像処理する第3の工程とを含むパターン形成方法において、温度23°C、湿度45～55%の空気と等価な水分を含む気体を供給した雰囲気で、上記第2の工程を実施することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項2】 第2の工程に引き続き、この第2の工程よりも水分の少ない雰囲気で半導体ウエハの熱処理を行うことを特徴とする請求項1記載のパターン形成方法。

【請求項3】 半導体ウエハを載置して加熱するホットプレートと、このホットプレートを被うチャンバーと、このチャンバー内に湿度制御された気体を供給する配管とを含むベーカオーブンを備えたパターン形成装置において、上記半導体ウエハと上記チャンバーの天井部との間の空隙を1cm以内にしたことを特徴とするパターン形成装置。

【請求項4】 半導体ウエハを載置して加熱するホットプレートと、このホットプレートを被うチャンバーと、このチャンバー内に湿度制御された気体を供給する配管とを含むベーカオーブンを備えたパターン形成装置において、上記配管を複数系統にして、上記チャンバー内に供給する気体の湿度の切り換えができるようにしたことを特徴とするパターン形成装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、半導体集積回路の製造において、半導体ウエハにパターンを形成するためのパターン形成方法およびパターン形成装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 半導体集積回路の製造においては、半導体ウエハの被加工膜上に微細なパターンを形成し、このパターンをマスクとして被加工膜をエッチングする方法がとられる。このパターン形成工程では、通常次のような操作が行われる。すなわち、まず半導体薄膜等の被加工膜上に樹脂および感光剤を含む溶液を塗布し、それを乾燥してレジスト膜（感光性樹脂膜）を形成する。ついでこのレジスト膜に対して選択的に光等のエネルギーを照射する露光処理を行う。この後、現像処理によって半導体ウエハ上にマスクパターン（レジストパターン）を形成する。

【0003】 ところで、半導体集積回路の集積度は2～3で4倍というスピードで高集積化しているが、これに伴い、回路素子のパターンの寸法も年々微細化し、このため厳密な寸法精度が必要になってきている。従来、感光性樹脂膜に照射する露光波長として、水銀ランプのg線（435nm）やi線（365nm）の紫外線光が用

10

2

いられてきた。そのレジストとして、ノボラック樹脂とナフトキノンジアジド化合物からなるポジ型レジストが用いられていた。

【0004】しかし、バターンの微細化に伴い、クリブトン、フッ素のエキシマー光（248nm）を露光光とした、酸の触媒反応を利用する化学増幅型レジストへの期待が強くなっている。この化学増幅型のポジレジスト材料は、水酸基やカルボン酸等のアルカリ現像液可溶な官能基を有する種の化合物（保護基）で置換した樹脂と、酸発生剤（PAG：フォトアシッドジェネレーター）から構成されている。

【0005】このレジストの露光を行うとPAGから酸が発生し、この酸がレジスト中で拡散して保護基と樹脂のアルカリ可溶性官能基の分解に触媒として作用し、保護基の樹脂からの脱離反応の進行が続いた結果、保護基の分解が進行した領域は、現像液に対して可溶となってバターンを形成する。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 ところで化学増幅型レジストは、前述したように、露光によって発生した酸がレジストマトリックス中を拡散して保護基の脱離にあずかるが、この拡散速度と保護基の分解反応速度は、ポストエクスposure（PEB）と呼ばれる露光後の熱処理が支配している。従ってPEBを厳密に制御することがバターン形成とその寸法制御に対して極めて重要である。さらに、上述した酸の拡散と保護基の分解反応に必要な水分の量が適切でない場合、保護基の分解反応が具合よく進行せず、バターンの未解像や形状不良が生じる。

【0007】しかしながら、現在PEB処理に用いられている既存のベーカオーブンは、単純な温度均一性の高いホットプレート上の半導体ウエハを載置するのみで行われており、PEB処理中の半導体ウエハ表面の環境には配慮がなされていないので、上述の酸の拡散や分解反応に関して必ずしも適した環境にはなっておらず、解像度が不十分であったり、形状不良が生じたりするという問題点があった。このようなPEB処理用のベーカオーブンでは本来のレジスト材料が有する性能を十分に發揮できず、微細化に伴う露光波長の短波長化を行ってせいぜい0.30μm程度の解像度しか得られないのが実情であった。

【0008】この発明は上述のような課題を解決するためになされたもので、ベーカオーブン内の環境を適切にすることにより、高い解像度と良好な形状のバターンを得ることができるバターン形成方法および装置を提供することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 この発明に係るバターン形成方法は、露光された半導体ウエハを、温度23°C、湿度45～55%の空気と等価な水分を含む気体を供給

50

した雰囲気で熱処理する工程を含むものである。さらに、上記工程に引き続き、この工程よりも水分の少ない雰囲気で半導体ウエハを熱処理するものである。

【0010】また、この発明に係るパターン形成装置は、加熱される半導体ウエハとチャンバーの天井部との間の空隙を1cm以内にしたものである。また、チャンバー内に気体を供給する配管を複数系統にして、供給する気体の湿度の切り換えができるようにしたものである。

【0011】

#### 【発明の実施の形態】

実施の形態1、図1、図2はこの発明の実施の形態1におけるパターン形成方法の工程を示すための半導体ウエハ1の断面図であり、図1に示す工程に統いて図2の工程が実施される。図において、1aは基板、2は基板1a上に形成された被加工膜、3は被加工膜2上に形成された化学增幅型ポジレジスト膜（以下レジスト膜と称す）、4はパターンが描かれたマスク、5はペークオーブンのホットプレート、6はクーリングプレートである。

【0012】まず、図1(a)のように基板1a上に被加工膜2を形成し、さらにその上に(b)に示すようにレジスト膜3を形成する。ここでは東京応化工業製TDUR-Pシリーズのレジストを用いたが和光純薬製WR-P-Tシリーズを用いてもよい。このようなレジスト

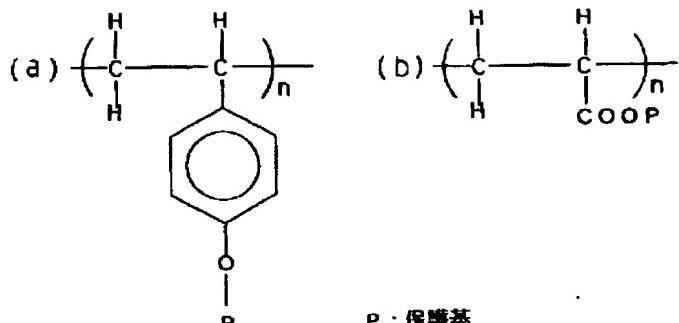
を半導体ウエハ1の被加工膜2上に4~5cc滴下し、所望の膜厚を得るに適した回転数で半導体ウエハ1を回転させることによりレジスト塗布膜を形成し、さらにこのレジスト塗布膜中の有機シンナーを、蒸発乾燥するために半導体ウエハ1をホットプレート（図示せず）に載せてレジスト塗布膜を熱処理し、膜厚7600オングストームのレジスト膜3を形成する。

【0013】本発明で用いる化学增幅型レジストは、少なくとも酸発生剤と樹脂と有機シンナーに溶解させて構成されたものであり、詳しくは、電子線や紫外線等のエネルギーを受けて分解し酸を発生する酸発生剤、ポリフェニールやアクリル酸等の樹脂の水酸基やカルボン酸のような本来現像液に可溶な特性を示す官能基を、アルキル基等の保護基で置換することによって現像液に不溶化している樹脂、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートや2-ヘプタノン、乳酸エチル等の有機シンナーが用いられる。さらに本発明に有効なレジストとしては、化1(a)、(b)に示すポリビニルフェノールやアクリル酸等の現像液可溶な樹脂に、化1(c)、(d)に示すアセタール基やケタール基で置換した樹脂が少なくとも一部を混合あるいは共重合体の形で使用されているレジストが好ましい。なお、式中RとR'は同じmでなくてもよい。

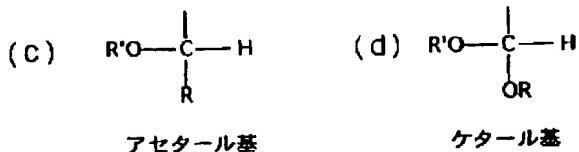
【0014】

【化1】

5 骨格となる樹脂の例



## 保護基の例



R, R' = C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub> (m=1~5)

【0015】図1(b)のレジスト膜3の形成に続いて、クリプトン、フッ素の混合ガスを用いたエキシマーレーザーの248nmの波長を用いた縮小投影露光装置(図示せず)により、図1(c)に示すように、マスク4を介してレジスト膜3に対して露光を行う。この時のエネルギー量は、28mJ/cm<sup>2</sup>であった。図の3aが露光部、3bは未露光部である。

【0016】その後、図2(a)に示すように、115°Cに設定されたホットプレート5上で115°C90秒のPEB処理を行う。PEBは温度23°C、湿度(相対湿度)45~55%の空気を5Nl/m inの流量でレジスト膜3表面上に送風した雰囲気で行う。このPEB処理終了後、図2(b)に示すように、23°Cに設定されたクーリングプレート6上で半導体ウェハ1を60秒間冷却する。さらに現像液として2.38wt%テトラメチルアンモニウム水溶液を用い、60秒間レジスト膜3上にパドルを形成して現像する。このようにして、図2(c)に示すようにレジスト膜の露光部を溶解、除去してレジストバターン7を形成する。

【0017】レジストパターン7を呈示する機構を説明すると、レーザー光等の照射によってレジスト膜3中に発生した酸が酸触媒として機能して、P E B処理時の熱で樹脂と保護基の結合が加水分解により脱離し、樹脂自

身の現像液に可溶な官能基が露呈するため、露光部3a  
が現像液に可溶な状態になって除去され、レジストバタ  
ーン7が形成されるものである。

【0018】湿度を特に調整せず、クリーンルームの空気でPEB処理を行った従来技術の場合と比較すると、本実施の形態では解像度が向上した。例えば、0.03  $\mu\text{m}$  ラインアンドスペース（ライン寸法：スペース寸法 = 1 : 1）で最適化された露光量での分離可能な微細なラインアンドスペースパターンが、従来技術を用いた場合に0.24  $\mu\text{m}$  ラインアンドスペースであったのに対して、本実施の形態では部分的に、特にウエハ面の中心部以外の部分で0.20  $\mu\text{m}$  ラインアンドスペースまで向上した。

【0019】加えて、レジスト寸法の半導体ウェハ面内寸法均一性の向上が見られた。例えば、8インチの半導体ウェハで0.30μmラインアンドスペースのライン寸法を30箇所測定したときのはらつき（最小寸法と最大寸法の差）が、従来技術の場合は0.036μmであったのに対し、本実施の形態では0.018μmに向上した。

【0020】また、上記レジストとは異なるが、化学増幅型ポジレジストとして幅広く用いられているターシャルブチルオキシカルボニル基化ポリビニルフェノール樹

脂を使用したレジスト、例えばシブレイ社製APEXシリーズ等で上記と同様の工程を実施した場合、この種のレジストはPEB処理温度依存性が悪いので上記向上に比べるとその度合いは小さが、従来と比べて半導体ウエハ面内寸法均一性の向上が見られた。段落0019に記したのと同様の寸法ばらつきの測定方法では、従来技術の場合は0.042μmであったのに対して0.032μmに改善された。

【0021】本発明の範囲外であるが、例えばシブレイ社製SNR-200や東京応化工業製TDUR-N908等の化学增幅型ネガレジストを使って本実施の形態と同様の工程を実施すると、図3に示したようにレジスト表面近傍部でレジストパターンが形状異常を引き起こしたり、さらにレジストパターンの解像度が従来技術で0.26μmラインアンドスペース解像可能であったものが、上記と同様の工程を用いると0.30μmラインアンドスペースまで劣化したりした。

【0022】ところで、PEB処理時に送風される気体中の水分は、酸を触媒とした、樹脂の置換に用いられた保護基の加水分解反応、およびレジスト膜中の酸の拡散\*

\*に寄与するとともに、酸触媒存在下において脱離した保護基がアルカリ液可溶性を示す官能基（水酸基やカルボン酸等）と再結合するのを防止することに寄与すると考えられる。そのため、設定した湿度が23°Cで40%以下の場合はレジスト膜中の酸触媒による加水分解反応が十分に進行しない、酸が十分にレジスト膜中を拡散しない、あるいは保護基の再結合反応を促進させる等の理由で、表1に示すように、全く解像しない、あるいは微細バターンでの解像度が悪い等の問題が生じる。

【0023】逆に湿度が60%以上の場合は、レジスト膜中で水分が酸の拡散を助長する材料として機能するため、本来レジストバターンとして残存してほしい部分まで酸の拡散および保護基の加水分解反応が進行し、解像度等の写真製版性能の劣化、特にレジストバターンの劣化が著しい。以上の結果から、温度23°Cでの湿度が45~55%の空気が適している。これらの結果を表1に示した。

【0024】

【表1】

湿度 (23°Cでの相対湿度)	解像度	形状
<25%	全く未解像	未解像のため不明
30~40%	0.26μm以上分離	
45~55%	0.20μm以上分離	
>60%	0.22μm以上分離	

【0025】また、上述したような樹脂を用いたレジストで、露光領域の広いバターンを露光した場合に、その領域の樹脂の保護基を分解するのに要する酸の量よりも多量の酸が発生するために、分解して生じた反応生成物がこの過剰な酸で重合を起こし、保護基が分解脱離したにもかかわらず不溶化することがあり、バターン欠陥の原因となる。このような場合でも、この実施の形態で示したように湿度の制御された環境でPEB処理を行えば、この重合反応が抑制されるので、バターン欠陥に対しても有効である。

【0026】なお、上記では温度23°C、湿度45~55%の空気を送ったが、温度は23°Cと異なってもよく、そのときは上記と等価な水分を含むように湿度の値を上記範囲からずらす。また、送る気体は空気以外の例えば窒素などでもよい。

【0027】実施の形態2、実施の形態1ではPEB処理時に温度23°C、湿度45~55%の空気を送ったが、実施の形態2ではその空気がレジスト膜によくなじむよう送られるものであり、図4はそのベークオーブンの断面図である。図において、8は半導体ウエハ1を載置して加熱するホットプレート5を被うように設けられたチャンバー、9はチャンバー8に空気などの気体を送る配管である。チャンバー8でホットプレート5を密閉化し、さらにレジスト膜が形成された半導体ウエハ1とチャンバー8の天井部8aとの間の空隙の寸法sを1cm以内にしている。

【0028】配管9からチャンバー8の周辺下部に3N1/m<sup>3</sup>の流量で温度23°C、湿度45~55%の空気を送り、また、チャンバー8の中央上部から差圧0.2mmH<sub>2</sub>Oで同量の排気処理を行う。これで半導体ウ

エハ1上で湿度を制御された空気がよどむことなく、半導体ウエハ1全面にわたって均一にレジスト膜に触れる。このような方法で得られたレジストパターンは、実施の形態1で得られた効果が半導体ウエハ1面内全域で効率よく現れる。例えば、実施の形態1で解像度が0.20μmラインアンドスペースまで、部分的に達成することを示したが、この実施の形態ではウエハ面中心部を含めてウエハ面全体で湿度制御された空気に均一的にさらされるので、ウエハ面全体で0.20μmラインアンドスペースまで解像度向上させることができる。

【0029】さらに、実施の形態1で、ターシャルブチルオキシカルボニル基化ポリビニルフェノール樹脂を使用したレジストで、ウエハ面内寸法均一性がやや向上することを示したが、この実施の形態で示したベークオーブンを用いると、同条件の8インチ径の半導体ウエハ面内30箇所での0.30μmラインアンドスペースのレジストパターンの線幅測定をしたときのパターン寸法ばらつきが0.024μmとなり、さらなる改善が見られた。

【0030】なお、半導体ウエハ1とチャンバー8の天井部8aとの間を狭める度合を緩めて、空隙の寸法sを2cmにして試したが、レジストパターンのウエハ面内均一性などで特に改善が見られなかった。

【0031】実施の形態3、図5は本発明の実施の形態3を示すベークオーブンの断面図であり、配管9は2種類の異なる気体を切り換えてチャンバー8内へ送ることができるように、9a、9bの2系統の配管から成っている。その他は実施の形態3と同様である。この実施の形態におけるパターン形成方法について説明する。露光工程までは実施の形態1および2と同様である。PEB処理で、一方の系統の配管9aから温度23°C、湿度45~55%の空気をチャンバー8内へ送風しながら、半導体ウエハ1を115°C40秒間熱処理し、続いて、一方の系統の配管9aの空気を止めて他方の系統の配管9bから温度23°C、湿度40%の空気をチャンバー8内へ送風しながら、115°C40秒間熱処理を行う。この後、クーリングプレートで半導体ウエハ1を冷却し現像してレジストパターンを形成する。

【0032】このようなレジストパターン形成方法は、ホールパターンを形成する場合に特に有効であり、例えば0.26μmホールでの焦点深度は、従来技術による1.2μmであったものが、この実施の形態では1.6μmに向上した。また、0.26μmホールの最適露光量でのホール開口最小寸法が、従来技術で0.24μmホールであったものが、この実施の形態では0.20μmホールとなり解像度の向上が見られた。

【0033】なお、図6に示すように、2系統の配管9a、9bは途中でバルブ10を介してまとめてよい。この場合はバルブ10の操作によりチャンバー8へ送る気体の切り換えができる。また、上記工程では半導体ウエハ1とチャンバー8の天井部8aとの間の空隙を1cm以内にしたベークオーブンを用いたが、この空隙をそのように狭くしていないものに、2種類の気体を切り換えてホットプレート5上に送るように、複数の系統の配管を設けてもレジストパターンの解像度向上の効果がある。

#### 【0034】

【発明の効果】この発明に係るパターン形成方法は、温度23°C、湿度45~55%の空気と等価な水分を含む気体を送って半導体ウエハを熱処理するので、発生する酸の機能する度合が適切に制御されるなどの作用をし、レジストパターンの解像度が向上し、また形状が向上する効果がある。さらに、上記熱処理に引き続き上記よりも水分の少ない雰囲気で半導体ウエハを熱処理することにより、ホットパターン形成において焦点深度および解像度が向上する。

【0035】またこの発明に係るパターン形成装置は、半導体ウエハとチャンバーハウスとの間を1cm以内にしたので、送られる気体とレジスト膜がよくなじみ、ウエハ全面でレジストパターンの解像度が向上し、ウエハ面内寸法均一性が向上する。また、配管を複数系統にしたので、熱処理時に送る気体の切り換えができて、ホールパターンの焦点深度および解像度を向上させることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

30 【図1】この発明の実施の形態1におけるパターン形成方法を示すための半導体ウエハの断面図である。

【図2】この発明の実施の形態1において図1に続く工程を示す半導体ウエハの断面図である。

【図3】化学增幅型ネガレジストでの形状異常を示す半導体ウエハの断面図である。

【図4】この発明の実施の形態2におけるベークオーブンを示す断面図である。

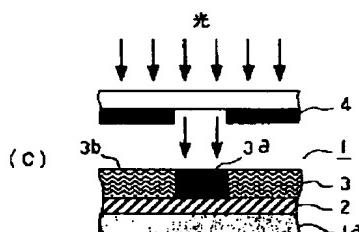
【図5】この発明の実施の形態3におけるベークオーブンを示す断面図である。

40 【図6】この発明の実施の形態3における別のオーブンを示す断面図である。

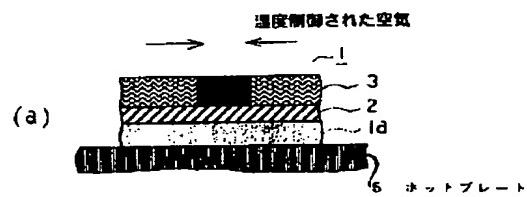
#### 【符号の説明】

1 半導体ウエハ、3 レジスト膜、5 ホットプレート、7 レジストパターン、8 チャンバー、8a 天井部、9 配管、9a 一方の配管、9b 他方の配管。

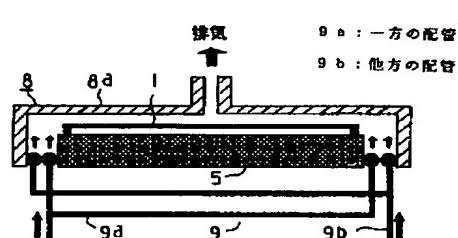
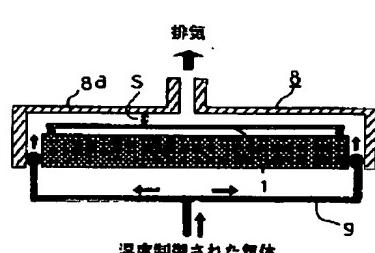
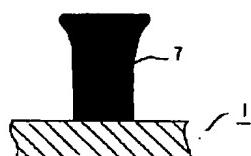
【図1】



【図2】

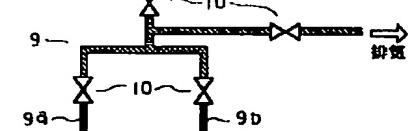
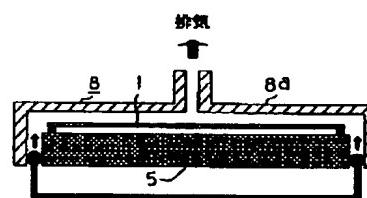


【図3】

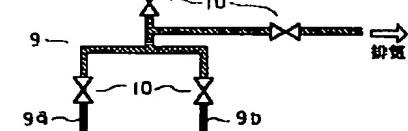
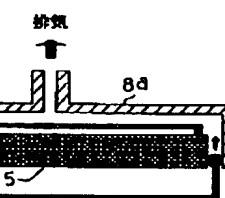


8 : チャンバー 8a : 天井部 9 : 配管

【図4】



【図5】



【図6】

フロントページの続き

(72)発明者 中村 瞳  
兵庫県伊丹市瑞原四丁目1番地 菱電セミ  
コンダクタシステムエンジニアリング株式  
会社内

THIS PAGE IS BLURRED